

171003

F. 4.238 :

"-Hydrocarbon Synthesis Process" -

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

171003



15 SEP. 1945

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
en
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Linden, Nueva Jersey, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE PRODUCIR HIDROCARBUROS
"NORMALMENTE LIQUIDOS".

=====5=====

5 El procedimiento del presente invento se refiere a la producción de hidrocarburos normalmente líquidos mediante reducción de monóxido carbónico con hidrógeno en presencia de un catalizador. Este procedimiento se conoce como síntesis de Fischer-Tropsch, y se ha realizado ampliamente, en especial



171003

1
15 donde se limita la producción de combustibles para motor
partiendo de aceite bruto.

5 La síntesis corriente de Fischer-Tropsch se reali-
za empleando un catalizador tal como un metal de hidrogena-
ción del grupo VIII del Sistema Periódico, en combinación con
un promotor, usualmente un óxido metálico difícilmente redu-
cible, en cantidades promovedoras, y esta mezcla de metal y óxi-
do metálico va sostenida en un portador adecuado tal como el
kieselguhr. El procedimiento se ha realizado empleando va-
10 rias clases de portadores, tales, como por ejemplo, carbón
vegetal, galactita, lana de vidrio, caolín, piedra pómez,
gel de sílice, kieselguhr y un portador que tiene el nombre
comercial de "Filter-Cel". Estos portadores son adecuados
para el uso en las síntesis de Fischer-Tropsch cuando se em-
15 plea una masa catalizadora de tipo estratificado y en las cua-
les la mezcla de gas de síntesis de monóxido carbónico e
hidrógeno se hace pasar por la capa en condiciones de reac-
ción adecuadas. Pero estos portadores, con la posible ex-
cepción del gel de sílice, no son adecuados cuando la sínte-
20 sis de Fischer se realiza usando un catalizador en polvo o
fluido y manteniendo las partículas del catalizador en un es-
tado de suspensión en movimiento en la corriente de gas que
entra en la zona de reacción, al paso que se mantienen las
condiciones de reacción y se efectúa la reducción de monóxi-
do carbónico con hidrógeno. Incluso con el gel de sílice,
25 la impregnación del gel seco previamente formado con el me-
tal y óxido metálico deseados, no produce un catalizador ple-
namente satisfactorio para su uso en la operación con catali-



1945

171003

zador fluido. Las principales objeciones a los diversos portadores arriba citados, cuando se realizan operaciones con catalizador-fluido-sólido, son que las partículas propenden a mostrar una desgaste excesivo y tienden a desprender menudas partículas de metal activo y óxido metálico del portador separándose luego estos materiales del sistema como partículas finas. Así se ve que los componentes activos de la masa catalizadora se pierden casi totalmente por su extracción del sistema como partículas finas.

La preparación de catalizadores de Fischer-Tropsch en lo pasado implicaba la preparación de soluciones acuosas de sales metálicas solubles en agua, siendo los metales del tipo hidrogenante y del grupo VIII del Sistema Periódico, por ejemplo, hierro, cobalto o níquel, y de las sales promotoras, por ejemplo, sales de magnesio, torio, cerio, uranio, manganeso y similares, u otros óxidos metálicos difícilmente reducibles, siendo en cada caso las sales capaces de descomposición térmica para formar los óxidos correspondientes. Así, por ejemplo, nitrato de cobalto, en solución acuosa se mezcla con nitrato de torio en solución acuosa, y a esta solución acuosa de sales mezcladas se añaden cantidades suficientes de carbonato sódico o potásico para alcalinizarla y precipitar los metales como sus carbonatos. Al lodo o precipitado en agua se le añade un portador adecuado, tal como uno de los previamente citados, y la mezcla se agita muy corto tiempo, usualmente de 30 segundos a minuto y medio. Luego la masa se filtra y lava lo más rápidamente posible para evitar la formación de silicatos por la reacción del nitrato



171003

15

5

alcalino con el portador silíceo. Luego los sólidos segregados se secan hasta que el contenido de humedad esté entre 6 y 10 %. Los carbonatos depositados sobre estos portadores y que revisten los mismos, se someten luego a una operación de calcinación a temperatura de entre unos 204° C y unos 315° C para convertir las sales metálicas, por ejemplo, los nitratos metálicos en los óxidos metálicos correspondientes. Se somete después el catalizador a una corriente de hidrógeno para reducir los óxidos de hierro, cobalto o níquel al metal libre correspondiente, y entonces el catalizador está pronto para el uso como catalizador de síntesis de Fischer. Pero, como antes se ha dicho, este catalizador no es adecuado para el uso en la técnica del fluido-sólido, por el hecho de que el revestimiento de componentes de metal activo y óxido metálico tiende a desprenderse en escamas y a ser separado con las partículas finas, empeorando así el catalizador en cuanto a su actividad.

Además, el mismo portador es en general demasiado friable y tiende a desintegrarse, produciendo un cantidad indebida de partículas finas que tienen que extraerse del sistema. En general, en la operación según la técnica de catalizador fluido-sólido, es deseable quitar del sistema todas las partículas que tengan un diámetro entre 0 y 20 micras, por la razón de que la densidad de estas partículas no es lo bastante grande para comunicarles características fluidificadoras adecuadas.

Un objeto del presente invento es preparar catalizadores muy activos para la síntesis de Fischer, con caracteris-



171003

tiess de desgaste mejoradas, y que tienen las debidas densi-
dades para mantener en la zona de reacción las condiciones del
catalizador fluido. Otro objeto del invento es preparar ca-
talizadores para la síntesis de Fischer, que son resistentes
5 al desgaste, esto es, que conservan su forma original y no des-
integran fácilmente, y que además conserven en los portadores
y sobre ellos los componentes catalíticos activos arriba ci-
tados. Otro objeto del invento es preparar una masa catali-
zadora para el uso en la técnica fluidificada de reducir mo-
nóxido carbónico con hidrógeno, y mantener la actividad ce-
10 talítica durante toda la vida del portador y mientras el mis-
mo permanece inalterado en su estructura física. Es otro
objeto del invento preparar masas catalizadoras muy desmenu-
zadas de las densidades aparentes deseadas y de tamaños de
15 partícula adecuados para su uso en unidades de catalizador
fluido que implican la reducción del monóxido carbónico e
hidrógeno y reducir al mínimo la producción, antes de la reac-
ción o durante ella, de partículas finas del orden de 0 a 20
micras de diámetro sin sacrificar una alta actividad catali-
20 tica en la masa catalizadora. Otros objetos resaltarán de
una comprensión más plena del invento que a continuación se
describe más detalladamente.

Los catalizadores adecuados para el uso en esta
técnica fluidificada según se aplica a la reacción de la sín-
25 tesis de Fischer, y que conserven su estado altamente activo
mientras catalizan la reducción de monóxido carbónico con
hidrógeno en estas condiciones fluidificadoras, están cons-
tituidos por las arcillas activadas por ácido mineral, como



15

5

171003

portador o base de los mismos. No se encuentran fácilmente arcillas adecuadas. Catalizadores muy activos para la síntesis de Fischer pueden prepararse usando los portadores hasta ahora empleados y conocidos en la técnica anterior, pero su gran desventaja es que los portadores hasta ahora empleados se deshacen fácilmente por el choque de una partícula con otra y no conservan tenazmente los componentes catalíticos activos que impregnan y revisten las masas portadoras. Por otra parte, se ha descubierto que las arcillas, especialmente el tipo bentonítico de arcillas, al ser tratadas con ácidos minerales forman portadores silíceos altamente absorbentes que no se deshacen con facilidad ni se desmenuzan en operaciones con catalizador fluido, y que al ser impregnadas, revestidas o ambas cosas con los componentes catalíticos activos conservan fácilmente estos componentes incluso si las composiciones catalizadoras resultantes se emplean en operaciones con catalizador fluido que emplean velocidades espaciales tan altas como 3.000 V/V/hora.

Específicamente, los catalizadores empleados implican el uso de Filtrol tratado por ácido mineral, que se vende con el nombre comercial de "Super Filtrol", filtrol tratado por ácido mineral que se ha sometido subsecuentemente a un tratamiento independiente con H_2SiF_6 o HF, empleándose este último símbolo químico para denotar el uso de fluoruro de hidrógeno gaseoso o de ácido fluorhídrico acuoso; un Filtrol modificado que se prepara tratando bentonita con 75 % de peso de ácido sulfúrico de concentración 12 % durante un periodo de 6 horas seguido por el tratamien-

171003

15



MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

to del material con sulfato de aluminio y luego amoniacco para
dar un precipitado sobre la arcilla tratada como de un 5 % de
alúmina una vez seco y calcinado; y finalmente, una arcilla
de tipo bentonítico activada por ácido mineral tal como el
5 Super Filtrol que se ha exprimido en estado húmedo, calcinado
y molido a tamaño de partículas finas, seguido de una nueva
formación desde las partículas finas a partículas de tamaño
mayor con ayuda de un aglutinante adecuado para dar un tamaño
de partículas de 20 a 60 micras de diámetro. La bentonita
10 bruta puede obtenerse de varias procedencias, y de ellas se
dispone con facilidad en los EE. UU. La Filtrol Corporation
constituye una fuente asequible de suministro. Se reali-
zaron subsiguientes experimentos con bentonitas de Cheto y
Chisholm, aunque también puede emplearse cualquier otra ar-
cilla bentónica adecuada. La activación de la bentonita
15 por ácido se realiza en general con ácido sulfúrico, aunque
pueden también emplearse otros ácidos tales como el clorhídri-
co, el nítrico y el acético. Este tratamiento sirve pa-
ra quitar por lixiviación las impurezas solubles en ácido
20 y da una estructura altamente porosa al esqueleto silíceo res-
tante. Este material activado por ácido mineral se vende con
el nombre de "Super Filtrol", y en una modificación del presen-
te invento el portador se trata además con HF o H_2SiF_6 de con-
centración como de 10 % durante media hora, después de lo cual
25 se separa de la solución de tratamiento y se seca.

Se emplean en general dos procedimientos en la pre-
paración de los catalizadores cuando se utilizan como portado-
res arcillas del tipo bentonítico. En el primer procedimiento,



171003

152

sales de hierro, cobalto, y níquel solubles en agua, tales como los nitratos, oxalatos y similares, se mezclan con so-
luciones acuosas de sales solubles en agua de metales tales como torio, magnesio, uranio, manganeso, nitratos de alumi-
5 nio, esto es, los acetatos, oxalatos o cloruros o similares de dichos metales, y la mezcla acuosa resultante se recoge en las partículas suspendidas de la arcilla de tipo bentoníti-
co que se añade a esta solución. Luego la arcilla se libera de agua y se calcina a temperatura entre unos 204° C y
10 unos 315° C durante un periodo comprendido entre 4 y 16 horas aproximadamente, cuidándose de que la temperatura no exceda de 315° C, porque esto destruye en cierta medida la subsiguiente actividad del catalizador para catalizar la reac-
ción de la síntesis de Fischer. Este tratamiento de calci-
15 nación convierte las sales metálicas en los óxidos correspondientes. Luego la masa se calienta a temperatura comprendida entre 315° y 400° C aproximadamente, durante un periodo comprendido entre unas 2 y unas 6 horas mientras se hace pa-
sar sobre ella hidrógeno molecular a una velocidad lineal en-
20 tre unos 1.000 y unos 1.500 metros por hora y a una veloci-
dad espacial entre unos 3.000 y unos 8.000 V/V/hora, para reducir los óxidos metálicos del Grupo VIII al metal libre correspondiente. Hablando en general, la cantidad de sales metálicas solubles en agua del Grupo VIII del Sistema Periódico y las sales metálicas cuyos óxidos son difícilmente reduci-
25 bles están proporcionadas de manera que la composición final contenga entre un 25 y un 40 % aproximadamente del metal li-
bre del Grupo VIII y el promotor, esto es, el óxido metálico



171003

5 del metal difícilmente reducible, esté presente en proporción
entre 3 % y 10 % aproximadamente. Una composición típica com-
prende 32 % de cobalto y 5 % de óxido de torio o de magnesio,
o 25 % de cobalto y 4 % de óxido de torio o magnesio. Antes
de la reducción de los óxidos metálicos para dar el cataliza-
dor final, el mismo puede triturarse y formarse en píldoras
para dar tamaños de partículas de densidades aparentes entre
unos 0.16 y unos 0.56 Kgs. por/dm³, cuando se usa en la cá-
mara de reacción en el procedimiento de operación fluidifi-
cada.

10 El segundo procedimiento de preparar el cataliza-
dor implica no solo el método de impregnación arriba des-
crito sino además una combinación de impregnación y precipi-
tación. Las respectivas sales metálicas solubles en agua
15 se impregnan en la suspensión de la arcilla particular de
tipo bentonítico empleada y del tipo antes descrito. Lue-
go la solución se hace alcalina añadiendo un carbonato de
reacción alcalina tal como el amónico, el potásico o el só-
dico, que precipita las sales metálicas solubles en agua en
20 forma de los carbonatos metálicos, aunque a veces una por-
ción de los nitratos, especialmente los incrustados profun-
damente en los poros de la arcilla, puede permanecer inalte-
rada e inconvertida. Los carbonatos y nitratos combinados,
si los hay, se retienen entonces sobre el portador de arcil-
25 la y en el mismo, que se separa de la solución en exceso
y se calcina a las temperaturas arriba citadas. Luego de
este material pueden hacerse píldoras antes o después del
tratamiento térmico de los carbonatos, y las mismas se pue-



171003

5
10
15
20
25

den reducir como antes se describe. En general, los catalizadores que se han calentado a una temperatura a la cual los carbonatos se descomponen en óxidos antes de formar las píldoras, dan bolitas que son mecánicamente más fuertes que aquellas en que los carbonatos se descompusieron por tratamiento térmico después de la formación de píldoras. Se ores que el desarrollo del bióxido carbónico de las bolitas dió una estructura mecánicamente mucho más débil, pero esto es puramente teórico, y si se tiene cuidado puede emplearse cualquier alternativa en la descomposición térmica de los carbonatos metálicos.

La síntesis de Fischer se realiza empleando una proporción de monóxido carbónico e hidrógeno comprendida entre 0.5 : 1 y 5 : 1 aproximadamente, con preferencia entre 1:1 y 2.5 :1, aproximadamente; con catalizadores de níquel y cobalto, la temperatura se mantiene entre unos 162° C y unos 287° C, con preferencia entre unos 190° C y unos 246° C. Si se emplea un catalizador de hierro, la temperatura oscila entre unos 190° C y unos 371° C, con preferencia entre unos 246° C y unos 329° C. Puede emplearse la presión atmosférica, pero también presiones tan altas como hasta de 50 atmósferas. Especialmente las presiones más altas, esto es, las superiores a la atmosférica, se emplean cuando los catalizadores de hierro constituyen el agente activador para efectuar la reacción de monóxido carbónico con hidrógeno. Al realizar la técnica con catalizador fluido, el reactor empleado puede denominarse un sedimentador retardado en el cual los gases de reacción que entran se hacen pasar en corriente as-

15



171003

5
10
15
20
25

ció finamente a un tamaño de partículas que en promedio era de unas 50 micras de diámetro, y este material se añadió a una solución acuosa que contenía nitrato de cobalto y nitrato de torio, conteniendo el nitrato de cobalto, como impureza, una cantidad muy pequeña de nitrato de níquel. Las cantidades de los respectivos nitratos empleados fueron tales que la preparación catalizadora final contenía 32 % de cobalto, 5 % de torio y 0.37 % de níquel. La bentonita activada con ácido sulfúrico y tratada con HF, antes de separarla de la solución de nitrato acuosa, se trató además añadiendo a la suspensión en solución suficiente carbonato sódico para convertir la porción mayor de los nitratos presentes en los correspondientes carbonatos. Luego se extrajo el líquido del material y éste se calcinó a temperatura de unos 260° C durante un período de unas 8 horas. Luego se hicieron de la masa píldoras de unos 3 mm. de diámetro para tratamiento ulterior. Luego estas píldoras se pusieron en un horno de reducción y se las puso en contacto con una corriente de nitrógeno mientras se elevaba la temperatura hasta entre unos 343° C y unos 482° C. Cuando se llegó a esta temperatura, el hidrógeno reemplazó la corriente de nitrógeno, y se hizo pasar por el catalizador a una velocidad espacial de unos 5.000 V/V/hora, durante unas cuatro horas, manteniendo la temperatura como arriba se especifica. Las píldoras producidas tenían una densidad de 0.95 aproximadamente.

E J E M P L O 2

Se preparó otra masa catalizadora empleando como



171003

condente por el reactor a tal velocidad espacial que haga
que las partículas de catalizador finamente divididas se man-
tengan en un estado continuo de movimiento y turbulencia pe-
ro estén relativamente fijas en cuanto a su extracción de la
5 cámara de reacción. En otros términos, las partículas de
catalizador permanecen suspendidas dentro de la zona de reac-
ción y la velocidad lineal de la operación, si se realiza
con corriente descendente, está entre 0.09 y 0.45 m. apró-
ximadamente por segundo. La velocidad espacial del gas su-
10 ministrado oscila en general entre unos 100 y unos 3.000 V/V/hora,
con preferencia entre 300 y 1.000. El tamaño de parti-
culas del catalizador depende en cierta medida de las otras
condiciones de reacción pero en general varía entre 20 y 150
micras, cuidándose al preparar el catalizador de evitar to-
15 do lo posible la producción de partículas inferiores a 20
micras de diámetro, ya que en general, las condiciones de
reacción arriba especificadas no pueden mantenerse, conser-
vando la parte principal del catalizador en la zona de reac-
ción, si hay presentes en cantidades importantes tamaños
20 de partículas muy por debajo de 20 micras. Estos tamaños
de partículas se llaman usualmente "finos" y se retiran del
sistema por medio de un separador ciclón, un precipitador
de Cottrell u otro medio adecuado de separar sólidos de los
gases.

25 Catalizadores específicos se prepararon como sigue:

E J E M P L O 1.

Una bentonita tratada con ácido sulfúrico se trató
además con HF como arriba se dice. Luego el portador se mo-

15 SEP



171003

portador un Filtrol o arcilla bentonítica modificada, que era una bentonita previamente tratada y activada con ácido sulfúrico como antes se describe, en cantidad de 75 % de peso y concentración de 12 % durante un periodo de 6 horas.

5 Este material activado por ácido se impregnó después con sulfato de aluminio, y luego se alcalinizó con amoníaco para precipitar después del calentamiento final, como un 5 % de alúmina en la arcilla. Luego esta base se añadió a una solución mixta de nitrato de torio y nitrato de cobalto, y también esta vez el nitrato de cobalto contenía una pequeña cantidad de nitrato de níquel. Las cantidades de las soluciones y la cantidad de la composición final del portador, eran las mismas que se describen en el ejemplo 1. La precipitación con carbonato sódico y la oxidación-reducción subsiguientes fueron las descritas en el ejemplo 1. Las píldoras de catalizador producidas tenían una densidad de 1,10 aproximadamente.

E J E M P L O 3

El catalizador producido según el ejemplo 1 se cargó en cantidad de 100 cm³ en una vasija de reacción a la que se suministró una mezcla de monóxido carbónico e hidrógeno en la proporción de 1:2 a una velocidad de unos 100 V/V/hora mientras se mantenía una temperatura media de unos 198° C durante un periodo de 185 horas. El rendimiento máximo de hidroccarburos normalmente líquidos fué de unos 142 cm³ de hidroccarburo líquido por metro cúbico de gas suministrado en condiciones normales de temperatura y presión con un rendimiento medio de unos 132 cm³ por metro cúbico.



171003

E J E M P L O 4

El catalizador producido en el ejemplo 2 se cargó en una zona de reacción en cantidad de unos 100 cm³ y en las mismas condiciones de temperatura y con el mismo material de suministro descrito en el ejemplo 3. Se realizó una reducción de monóxido carbónico con hidrógeno con los siguientes resultados:

El rendimiento máximo en hidrocarburos normalmente líquidos fué de unos 144 cm³ por metro cúbico de gas suministrado, con un promedio de 132 cm³ por metro cúbico. La duración total del tiempo del ensayo fué de 185 horas.

Una comparación de los resultados obtenidos en los ejemplos 3 y 4, empleando los catalizadores preparados como se describe en los ejemplos 1 y 2, con los resultados obtenidos cuando el catalizador se preparó por el procedimiento directo corriente de precipitación con carbonato como hasta ahora se empleaba, indicaría la superioridad del nuevo catalizador. Así, por ejemplo, en el procedimiento corriente de precipitación con carbonato, el mismo catalizador, comparable en todas las demás circunstancias a los datos presentados en el ejemplo 3, produjo un rendimiento de solo 107 cm³ por metro cúbico, con un rendimiento medio de 96 cm³ por metro cúbico en comparación con un rendimiento medio de 132 cm³ por metro cúbico en el ejemplo 3. El catalizador preparado idéntico al empleado en el ejemplo 4, pero diferente en su preparación solo por haberse empleado un método corriente de precipitación con carbonato, produjo solo 112 cm³ por metro cúbico, contra los 144 de que se da cuenta en el ejemplo 4.

**MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**



171003

El rendimiento medio en el caso del procedimiento de precipitación con carbonato solo fué de 97 cm³ por metro cúbico en comparación con 132 cm³ por metro cúbico en el ejemplo 4.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 13 de junio de 1944, bajo el número 540.151, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de Propiedad Industrial.

-c- N O T A -c-

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España por Veinte años, son los siguientes:

1º - Un procedimiento para producir hidrocarburos normalmente líquidos que comprende: hacer reaccionar monóxido carbónico con hidrógeno en presencia de una masa catalizadora que comprende esencialmente un metal de hidrogenación del Grupo VIII del Sistema Periódico y una cantidad promovedora de un óxido metálico difícilmente reducible, estando ambos componentes asociados con un portador que comprende predominantemente una arcilla de tipo bentonítico activada con



171003

15 SEP

ácido mineral, formándose la masa catalizadora impregnando la arcilla en suspensión acuosa con una porción mayor de una sal metálica soluble en agua cuyo metal es del tipo de hidrogenación y del Grupo VIII del Sistema Periódico, y una porción menor de una sal metálica soluble en agua cuyo metal forma un óxido metálico difícilmente reducible, siendo dichas sales capaces de descomposición térmica para formar óxidos metálicos; drenar y secar la arcilla impregnada resultante; calentar dicha arcilla solo lo bastante para convertir las sales metálicas en los correspondientes óxidos metálicos y reducir a metal libre el óxido metálico cuyo metal es del Grupo VIII del Sistema Periódico.

2º - Un procedimiento para producir hidrocarburos normalmente líquidos que comprende: hacer reaccionar monóxido carbónico con hidrógeno en presencia de una masa catalizadora que comprende esencialmente un metal de hidrogenación del Grupo VIII del Sistema Periódico y una cantidad promotora de un óxido metálico difícilmente reducible, estando ambos componentes asociados con un portador que comprende predominantemente una arcilla de tipo bentonítico activada con ácido mineral, formándose la masa catalizadora impregnando la arcilla en suspensión acuosa con una porción mayor de una sal metálica soluble en agua cuyo metal es del tipo de hidrogenación y del Grupo VIII del Sistema Periódico, y una porción menor de una sal metálica soluble en agua cuyo metal forma un óxido metálico difícilmente reducible, siendo dichas sales capaces de descomposición térmica para formar óxidos metálicos; añadir un carbonato de reacción alcalina soluble en

15 S



171003

5 agua a la solución de sales mezcladas que contiene la arcilla, para convertir por lo menos una parte de dichas sales metálicas en carbonatos; filtrar la suspensión para separarla de la solución; secar la arcilla impregnada; calcinar dicha arcilla solo lo bastante para convertir la solución soluble en agua y los carbonatos en los correspondientes óxidos metálicos y reducir a metal libre el óxido metálico de hidrogenación del Grupo VIII del Sistema Periódico.

10 3º - Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º., en el cual la arcilla de tipo bentonítico activada por ácido mineral es bentonita activada con ácido sulfúrico, y en el cual la masa catalizadora está dividida con la finura suficiente para ser empleada en estado fluidificado en la zona de reacción, realizándose así la reducción del monóxido
15 de carbónico con hidrógeno.

20 4º - Un procedimiento según se reivindica en el punto 2º., en el cual la arcilla de tipo bentonítico activada por ácido mineral es bentonita activada con ácido sulfúrico, y en el cual la masa catalizadora está dividida con la finura suficiente para ser empleada en estado fluidificado en la zona de reacción, realizándose así la reducción de monóxido
25 de carbónico con hidrógeno.

25 5º - Un procedimiento para producir hidrocarburos normalmente líquidos que comprende: hacer reaccionar monóxido de carbónico con hidrógeno en presencia de una masa catalizadora que comprende esencialmente un metal de hidrogenación del Grupo VIII del Sistema Periódico y una cantidad promotora de un óxido metálico difícilmente reducible, estando ambos



171003

componentes asociados con un portador que comprende predomi-
nantemente una arcilla de tipo bentonítico activada con un
ácido mineral, en el cual el ácido mineral es un ácido mine-
ral que no contiene fluor, tratándose luego la arcilla con un
5 ácido mineral que contiene fluor, formándose la masa catali-
zadora impregnando la arcilla en suspensión acuosa con una
porción mayor de una sal metálica soluble en agua cuyo metal
es del tipo de hidrogenación y del Grupo VIII del Sistema Pe-
riódico, y una porción menor de una sal metálica soluble en
10 agua cuyo metal forma un óxido metálico difícilmente reducible,
siendo dichas sales capaces de descomposición térmica
para formar óxidos metálicos; frenar y secar la arcilla im-
pregnada resultante; calentar dicha arcilla solo lo bastante
para convertir las sales metálicas en los correspondientes
15 óxidos metálicos y reducir a metal libre el óxido metálico
cuyo metal es del Grupo VIII del Sistema Periódico.

6º - Un procedimiento para producir hidrocarburos
normalmente líquidos que comprende: hacer reaccionar un óxido
carbónico con hidrógeno en presencia de una masa catalizado-
ra que comprende esencialmente un metal de hidrogenación del
20 Grupo VIII del Sistema Periódico y una cantidad promovedora
de un óxido metálico difícilmente reducible, estando ambos
componentes asociados con un portador que comprende predomi-
nantemente una arcilla de tipo bentonítico activada con áci-
do mineral, en el cual el ácido mineral es un ácido que no
25 contiene fluor, tratándose luego la arcilla con un ácido mi-
neral que contiene fluor, formándose la masa catalizadora
impregnando la arcilla en suspensión acuosa con una porción



15 SEP. 1945

171003

mayor de una sal metálica soluble en agua cuyo metal es del tipo de hidrogenación y del Grupo VIII del Sistema Periódico, y una porción menor de una sal metálica soluble en agua cuyo metal forma un óxido metálico difícilmente reducible, siendo dichas sales capaces de descomposición térmica para formar óxidos metálicos; añadir un carbonato de reacción alcalina soluble en agua a dicha solución mixta de sales que contienen la arcilla para convertir en carbonatos por lo menos una parte de dichas sales metálicas, filtrar la suspensión para separarla de la solución; secar la arcilla impregnada, calcinar dicha arcilla solo lo bastante para convertir la solución soluble en agua y los carbonatos en los correspondientes óxidos metálicos y reducir a metal libre el óxido de metal de hidrogenación del Grupo VIII del Sistema Periódico.

15 7º - Un procedimiento según se reivindica en el punto 5º., en el cual la arcilla de tipo bentonítico activada con ácido mineral es bentonita activada con ácido sulfúrico, el ácido mineral que contiene fluor es HF, y en el cual la masa catalizadora esté dividida con la finura suficiente para ser empleada en estado fluidificado en la zona de reacción, realizándose así la reducción de monóxido carbónico con hidrógeno.

25 8º - Un procedimiento según se reivindica en el punto 6º., en el cual la arcilla de tipo bentonítico activada con ácido mineral es bentonita activada con ácido sulfúrico, el ácido mineral que contiene fluor es HF, y en el cual la masa catalizadora esté dividida con la finura suficiente para ser empleada en estado fluidificado en la zona de reac-



171003

1945

ción, realizándose así la reducción de monóxido carbónico con hidrógeno.

5 9º - Un procedimiento para producir hidrocarburos normalmente líquidos que comprende: hacer reaccionar monóxido carbónico con hidrógeno en presencia de una masa catalizadora que comprende esencialmente un metal de hidrogenación del Grupo VIII del Sistema Periódico y una cantidad promovedora de un óxido metálico difícilmente reducible, estando ambos componentes asociados con un portador que comprende predominantemente una arcilla de tipo bentonítico activada con un ácido mineral, previamente impregnada con una cantidad menor de sal de aluminio soluble en agua que se puede descomponer térmicamente para formar el óxido, descomponer térmicamente la misma después de hacer alcalina la solución, drenar y calcinar, formándose la masa catalizadora impregnando la arcilla en suspensión acuosa con una porción mayor de una sal metálica soluble en agua cuyo metal es del tipo de hidrogenación y del Grupo VIII del Sistema Periódico, y una porción menor de una sal metálica soluble en agua cuyo metal forma un óxido metálico difícilmente reducible, siendo dichas sales capaces de descomposición térmica para formar óxidos metálicos; drenar y secar la arcilla impregnada resultante; calentar dicha arcilla solo lo bastante para convertir las sales metálicas en los correspondientes óxidos metálicos y reducir a metal libre el óxido metálico cuyo metal es del Grupo VIII del Sistema Periódico.

10

15

20

25

10º - Un procedimiento para producir hidrocarburos normalmente líquidos que comprende: hacer reaccionar monóxido



carbónico con hidrógeno en presencia de una masa catalizadora
que comprende esencialmente un metal de hidrogenación del Grupo
VIII del Sistema Periódico y una cantidad promotora de
un óxido metálico difícilmente reducible, estando ambos com-
ponentes asociados con un portador que comprende predominantemente
una arcilla de tipo bentonítico activada con ácido mine-
ral previamente impregnado con una cantidad menor de sal de
aluminio soluble en agua que se puede descomponer térmicamen-
te para formar el óxido; descomponer térmicamente la misma
después de hacer alcalina la solución; drenar y calcinar, for-
mándose la masa catalizadora impregnando la arcilla en sus-
pensión acuosa con una porción mayor de una sal metálica so-
luble en agua cuyo metal es del tipo de hidrogenación y del
Grupo VIII del Sistema Periódico, y una porción menor de una
sal metálica soluble en agua cuyo metal forma un óxido metáli-
co difícilmente reducible, siendo dichas sales capaces de des-
composición térmica para formar óxidos metálicos; añadir un
carbonato de reacción alcalina soluble en agua a dicha solu-
ción mixta de sales que contiene la arcilla, para convertir
en carbonatos por lo menos una parte de las sales metálicas,
filtrar la suspensión para separarla de la solución, secar la
arcilla impregnada; calcinar dicha arcilla solo lo bastante
para convertir la solución soluble en agua y los carbonatos
en los correspondientes óxidos metálicos, y reducir a metal
libre el óxido de metal de hidrogenación del Grupo VIII del
Sistema Periódico.

11º - Un procedimiento según se reivindica en el
punto 9º., en el cual la arcilla de tipo bentonítico activada



1 945

171003

5

por ácido mineral es bentonita activada con ácido sulfúrico, y en el cual la masa catalizadora esté dividida con la finura suficiente para emplearla en estado fluidificado en la zona de reacción, realizándose así la reducción de monóxido carbónico con hidrógeno.

10

12º - Un procedimiento según se reivindica en el punto 10º., en el cual la arcilla de tipo bentonítico activada por ácido mineral es bentonita activada con ácido sulfúrico, y en el cual la masa catalizadora esté dividida con la finura suficiente para emplearla en estado fluidificado en la zona de reacción, realizándose así la reducción de monóxido carbónico con hidrógeno.

15

13º - Un procedimiento para producir hidrocarburos normalmente líquidos que comprende: hacer reaccionar monóxido carbónico con hidrógeno en presencia de una masa catalizadora que comprende esencialmente un metal de hidrogenación del Grupo VIII del Sistema Periódico y una cantidad promotora de un óxido metálico difícilmente reducible, estando ambos componentes asociados con un portador que comprende predominantemente una arcilla de tipo bentonítico activada con ácido mineral, preparada exprimiendo la misma en estado húmedo, calcinando, moliendo a tamaño de partículas finas y reuniendo las pequeñas partículas con ayuda de un aglutinante para dar un tamaño de partículas de 20 a 150 micras de diámetro, formándose la masa catalizadora impregnando la arcilla en suspensión acuosa con una porción mayor de una sal metálica soluble en agua cuyo metal es del tipo de hidrogenación y del Grupo VIII del Sistema Periódico, y una porción menor

20

25

15 SE



171003

5 de una sal metálica soluble en agua cuyo metal forme un óxido metálico difícilmente reducible, siendo dichas sales capaces de descomposición térmica para formar óxidos metálicos; drenar y secar la arcilla impregnada resultante; calentar dicha arcilla solo lo bastante para convertir las sales metálicas en los correspondientes óxidos metálicos, y reducir a metal libre el óxido metálico cuyo metal es del Grupo VIII del Sistema Periódico.

10 14^o - Un procedimiento para producir hidrcarburos normalmente líquidos que comprende: hacer reaccionar monóxido carbónico con hidrógeno en presencia de una masa catalizadora que comprende esencialmente un metal de hidrogenación del Grupo VIII del Sistema Periódico, y una cantidad proveedora de un óxido metálico difícilmente reducible, estando ambos
15 componentes asociados con un portador que comprende predominantemente una arcilla de tipo bentonítico activada con ácido mineral, preparada exprimiendo la misma en estado húmedo, calcinando, moliendo a tamaño de partículas finas y reuniendo las pequeñas partículas con ayuda de un aglutinante para
20 dar un tamaño de partículas de 20 a 150 micras de diámetro, formándose la masa catalizadora impregnando la arcilla en suspensión acuosa con una porción mayor de una sal metálica soluble en agua cuyo metal es del tipo de hidrogenación y del Grupo VIII del Sistema Periódico, y una porción menor de una
25 sal metálica soluble en agua cuyo metal forme un óxido metálico difícilmente reducible, siendo dichas sales capaces de descomposición térmica para formar óxidos metálicos; añadir un carbonato de reacción alcalina soluble en agua a la solu-



ción mixta de sales que contiene la arcilla para convertir
 en carbonatos por lo menos una parte de las sales metálicas;
 filtrar la suspensión para separarla de la solución; secar
 la arcilla impregnada; calcinar dicha arcilla solo lo bastan-
 5 to para convertir la solución soluble en agua y los carbona-
 tos en los correspondientes óxidos metálicos, y reducir a
 metal libre el óxido de metal de hidrogenación del Grupo VIII
 del Sistema Periódico.

10 13: - Un procedimiento para producir hidrocarburos
 normalmente líquidos que comprende: hacer reaccionar monóxido
 carbónico con hidrógeno a temperatura entre unos 162° C y
 unos 287° C, en presencia de una masa catalizadora finamen-
 te dividida que comprende esencialmente cobalto y una canti-
 15 dad promotora de óxido de torio, estando ambos componentes
 asociados con una bentonita activada por ácido mineral, for-
 mándose dicha masa catalizadora por impregnación de dicha
 bentonita en suspensión acuosa con una porción mayor de nitra-
 to de cobalto y una cantidad proporcional menor de nitrato de
 torio; separar y secar la bentonita impregnada resultante;
 20 calentar dicha bentonita a temperatura inferior a 315° C pero
 suficiente para convertir los nitratos metálicos en los óxi-
 dos metálicos correspondientes, y reducir el óxido de cobal-
 to a cobalto con hidrógeno mientras se mantiene una tempera-
 tura entre unos 343° C y unos 482° C.

25 16: - Un procedimiento según se reivindica en el pun-
 to 15., en el cual la bentonita activada con ácido mineral
 es una bentonita activada con ácido sulfúrico, y en el cual la
 masa catalizadora está dividida con la finura suficiente para



171003

ser empleada en estado fluidificado en la zona de reacción re-
liviándose así la reducción de monóxido carbónico con hidró-
geno.

5 17^a - Un procedimiento para producir hidrocarburos nor-
malmente líquidos que comprende: hacer reaccionar monóxido car-
bónico con hidrógeno a temperatura entre 162° C y 287° C apro-
ximadamente en presencia de una masa catalizadora finamente
dividida que comprende esencialmente cobalto y una cantidad
10 promotora de óxido de torio, estando ambos componentes aso-
ciados con una bentonita activada con ácido mineral, formán-
dose la masa catalizadora impregnando la bentonita en suspen-
sión acuosa con una porción mayor de nitrato de cobalto y una
cantidad menor proporcional de nitrato de torio, añadir un car-
bonato de reacción alcalina soluble en agua a la solución de
15 nitrato metálico que contiene la suspensión de bentonita para
convertir por lo menos una porción de las sales metálicas en
los correspondientes carbonatos, filtrar la suspensión para
separarla de la solución, secar la arcilla impregnada; cal-
cinar dicha arcilla a temperatura inferior a 315° C pero bas-
20 tante para convertir los nitratos y carbonatos metálicos en
los correspondientes óxidos metálicos, y reducir a cobalto
el óxido de cobalto con hidrógeno a una temperatura entre unos
343° C y unos 482° C.

25 18^a - Un procedimiento según se reivindica en el
punto 17^a., en el cual la bentonita activada por ácido mineral
es bentonita activada con ácido sulfúrico, y en el cual la ma-
sa catalizadora está dividida con la fibura suficiente para
ser empleada en estado fluidificado en la zona de reacción,



15

45

171003

realizándose así la reducción de monóxido carbónico con hidrógeno.

5 199 - Un procedimiento para producir hidrocarburos normalmente líquidos que comprende: hacer reaccionar monóxido carbónico con hidrógeno a temperatura entre unos 162° C y 287° C aproximadamente en presencia de una masa catalizadora finamente dividida que comprende esencialmente cobalto y una cantidad promotora de óxido de torio, estando ambos componentes asociados con un portador que comprende predominantemente una arcilla de tipo bentonítico activada con ácido mineral, en el cual el ácido mineral es distinto de HF, tratándose luego la arcilla con HF, formándose la masa catalizadora impregnando la bentonita en suspensión acuosa con una porción mayor de nitrato de cobalto y una cantidad proporcional menor de nitrato de torio, añadir un carbonato de sodio soluble en agua a la solución de nitrato metálico que contiene la suspensión de bentonita para convertir por lo menos una parte de los sales metálicas en los correspondientes carbonatos; filtrar la suspensión para separarla de la solución; secar la arcilla impregnada; calcinar dicha arcilla a temperatura inferior a 315° C pero bastante para convertir los nitratos y carbonatos metálicos en los correspondientes óxidos metálicos y reducir a cobalto el óxido de cobalto con hidrógeno a temperatura entre unos 343° C y unos 482° C.

25 209 - Un procedimiento según se reivindica en el punto 199., en el cual la arcilla de tipo bentonítico activada por ácido mineral es bentonita activada con ácido sulfúrico y en el cual la masa catalizadora está dividida con la finura

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



171003

suficiente para ser empleada en estado fluidificada en la zona de reacción, realizándose así la reducción de monóxido carbónico con hidrógeno.

21º - Un procedimiento para producir hidrocarburos normalmente líquidos reduciendo monóxido carbónico con hidrógeno, virtualmente como se describe.

22º - Un procedimiento de producir hidrocarburos normalmente líquidos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintisiete hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 15 SEP 1945

F. A.

Alberto de Elizaburu
Por Favor